

(abandoned) translation is not available

2

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09C 1/00, C09D 7/12, 11/00, C08K 3/00, C03C 4/02, C04B 33/14, A61K 7/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/34917</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>7. November 1996 (07.11.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/01676</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>22. April 1996 (22.04.96)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>195 15 988.8 2. Mai 1995 (02.05.95) DE</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>SCHMID, Raimund [DE/DE]; Im Falkenhorst 1, D-67435 Neustadt (DE). MRONGA, Norbert [DE/DE]; Ringstrasse 2, D-69221 Dossenheim (DE). GONZALEZ GOMEZ, Juan, Antonio [DE/DE]; Schwalbenweg 37, D-67063 Ludwigshafen (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE)</b>			
(54) Title: <b>GONIOCHROMATIC BRIGHT PIGMENTS WITH A METAL SULPHIDE-CONTAINING COATING</b>			
(54) Bezeichnung: <b>GONIOCHROMATISCHE GLANZPIGMENTE MIT METALLSULFIDHALTIGER BESCHICHTUNG</b>			
(57) Abstract			
<p>Goniochromatic bright pigments based on plate-like metallic substrates coated several times have at least one group of layers, namely (A) a layer substantially made of silicium oxide, silicium oxide hydrate, aluminium oxide and/or aluminium oxide hydrate, and (B) a non-selectively absorbing, metal sulphide-containing layer that is at least partially transparent to visible light, and optionally (C) an additional outer layer substantially made of colourless or selectively absorbing metal oxide. Also disclosed is the production and use of said pigments for colouring lacquers, printing or other inks, plastics, glass, ceramic products and decorative cosmetic compositions.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen metallischen Substraten, die mindestens ein Schichtpaket aus (A) einer im wesentlichen aus Siliciumoxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat bestehenden Schicht und (B) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, metallsulfidhaltigen Schicht sowie gewünschtenfalls zusätzlich (C) eine äußere, im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierendem Metalloxid bestehende Schicht aufweisen, sowie Herstellung und Verwendung dieser Pigmente zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereiniges Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

1. Goniochromatische Glanzpigmente mit metallsulfidhaltiger Be-  
schichtung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue goniochromatische Glanz-  
pigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchen-  
förmigen metallischen Substraten, die mindestens ein Schichtpaket

10 aus

A) einer im wesentlichen aus Siliciumoxid, Siliciumoxidhydrat,  
Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat bestehenden  
Schicht und

15

B) einer nicht selektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zu-  
mindest teilweise durchlässigen, metallsulfidhaltigen Schicht  
sowie gewünschtenfalls zusätzlich

20

C) eine äußere, im wesentlichen aus farblosem oder selektiv ab-  
sorbierendem Metalloxid bestehende Schicht  
aufweisen.

25

Weiterhin betrifft die Erfindung Mischungen aus den Pigmenten (I)  
und mehrfach beschichteten silikatischen Plättchen (II), die

30

A') eine im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbieren-  
dem Metalloxid bestehende Schicht,

B') eine nichtselektiv absorbierende, für sichtbares Licht zumin-  
dest teilweise durchlässige, metallsulfidhaltige Schicht und  
gewünschtenfalls

35

C') eine äußere, im wesentlichen aus farblosem oder selektiv ab-  
sorbierendem Metalloxid bestehende Schicht

aufweisen, als wesentlichen Komponenten.

40

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung der goniochroma-  
tischen Glanzpigmente und ihre Verwendung zum Einfärben von Lak-  
ken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Pro-  
dukten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

45

## 2

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobilslacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststoffeinfärbung, in Anstrich-, Druck-, insbesondere Sicherheitsdruckfarben sowie in der Kosmetik.

5

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen 10 Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkelabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Aufgrund ihrer nicht kopierbaren optischen Effekte gewinnen diese Pigmente zunehmende Bedeutung für die Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten, 15 Kreditkarten, Steuermarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenzkonzertifikaten, Ausweisen und Identifikationskarten.

20 Kennzeichnungen, die mit den Effektpigmenten angefertigt wurden, und das Fehlen dieser Kennzeichnungen oder ihre Veränderung, beispielsweise in einer Farbkopie (Verschwinden von Farbflops und Glanzeffekten), sind ohne Hilfsmittel mit bloßem Auge sicher erkennbar und ermöglichen so eine leichte Unterscheidung des Originals von der Kopie.

Glanzpigmente auf Basis metallischer Substrate sind aufgrund ihres guten Deckvermögens auch für Automobilslackierungen von besonderem Interesse.

30

In der EP-A-579.091 werden Glanzpigmente auf der Basis von Aluminiumplättchen sowie Glimmerplättchen beschrieben, bei denen eine metallsulfidhaltige Schicht direkt oder nach vorangehender Beschichtung mit hochbrechendem Titandioxid auf die Substratplättchen aufgebracht wird. Bei Anwesenheit der  $TiO_2$ -Schicht werden Glanzpigmente erhalten, die im Glanzwinkel intensive Interferenzfarben zeigen, die jedoch bei steileren Betrachtungswinkeln zunehmend schwächer werden und schließlich in Schwarz übergehen. Goniochromatische Glanzpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen zwei Interferenzfarben ("two-tone Effekt") aufweisen, werden nicht beschrieben.

Die nicht vorveröffentlichte DE-A-44 05 492 betrifft goniochromatische Glanzpigmente auf die Basis von mit  $SiO_2$ - und Metall-45 schichten belegten Aluminiumplättchen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere goniochromatische Glanzpigmente mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

5 Demgemäß wurden die eingangs definierten Glanzpigmente und ihre Mischungen mit mehrfach beschichteten silikatischen Plättchen gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

die Schichten (A) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Siliciumorganyle mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff oder durch hydrolytische Zersetzung organischer Silicium- oder Aluminiumverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an das Metall gebunden sind, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in welchem die Metallverbindungen löslich sind, und anschließende Trocknung,

20 die Schichten (B) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauerstoff und/oder Wasserdampf und anschließende Umsetzung der gebildeten Metall- oder Metalloxidschicht mit einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder Schwefeldampf oder direkt durch Gasphasen-25 zersetzung der Metallverbindungen in Gegenwart einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder Schwefeldampf und gewünschtenfalls

die Schicht (C) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf

auf die metallischen Substratplättchen aufbringt.

Schließlich wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente und Glanzpigmentmischungen zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Für die erfindungsgemäßen Glanzpigmente sind als Substrat alle 40 für Metalleffektpigmente bekannten Metalle und Legierungen in Plättchenform geeignet. Z.B. kommen neben Stahl, Kupfer und seinen Legierungen wie Messing und Bronzen vor allem Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronze in Betracht.

Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Verdüngungs- und Mahltechniken herzustellen sind.

5 So sind beispielsweise Aluminiumplättchen geeignet, die nach dem sogenannten Hall-Verfahren in Testbenzin durch Naßmahlung hergestellt werden. Ausgangsmaterial ist ein atomisierter, spratziger Aluminiumgrieß, welcher in Kugelmühlen in Testbenzin und in Gegenwart eines Schmiermittels zu plättchenförmigen Teilchen ver-  
10 formt bzw. zerkleinert und anschließend klassiert wird.

Es können handelsübliche Produkte eingesetzt werden. Jedoch sollte die Oberfläche der Aluminiumteilchen weitgehend frei von Fetten oder anderen Belegmitteln sein. Diese Substanzen können  
15 zum Teil durch Lösungsmittelbehandlung oder besser, wie in der DE-A-42 23 384 beschrieben, durch oxidative Behandlung entfernt werden.

Weiterhin können die metallischen Substratteilchen passiviert  
20 sein, d.h. insbesondere gegenüber Wasser stabilisierende Be-  
schichtungen aufweisen, wie sie z.B. aus der DE-A-42 36 332 und der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 14 079 bekannt sind.

Als passivierende Beschichtungen sollen dabei auch Metalloxid-  
25 schichten verstanden werden. Beispiele für weitere geeignete Substrate sind daher eisenoxidbeschichtete Metallpigmente (z.B. EP-A-33 457) mit (schwacher) goldener bis roter Eigenfarbe und zart pastellfarbene titandioxidbeschichtete Metallpigmente (z.B. EP-A-338 428). Die Metalloxidschicht sollte jedoch nicht zu dick  
30 sein, damit die Substratteilchen ihre "metallische Koloristik" behalten.

Schließlich sind auch magnetisierbare Aluminiumplättchen als Substratmaterial geeignet, die eine ferromagnetische, Eisen, Cobalt,  
35 Nickel, Magnetit oder  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Beschichtung aufweisen (DE-A-43 13 541 und die nicht vorveröffentlichten DE-A-43 40 141 und 44 19 173) und die Herstellung magnetisierbarer goniochromatischer Glanzpigmente ermöglichen.

40 Die Größe der Substratteilchen ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die Teilchen mittlere größte Durchmesser von etwa 1 bis 200  $\mu$ m, insbesondere etwa 5 bis 100  $\mu$ m, und Dicken von etwa 0,1 bis 5  $\mu$ m, insbesondere um etwa 0,5  $\mu$ m. Ihre spezifische freie  
45 Oberfläche (BET) beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente zeichnen sich durch eine Mehrfachbeschichtung des metallischen Substrats aus.

Die Schicht (A) enthält als wesentliche Bestandteile Aluminium-  
5 oxid, Aluminiumoxidhydrat und bevorzugt Siliciumoxid und Siliciumoxidhydrat sowie auch deren Mischungen.

Die Dicke der Schicht (A) beträgt im allgemeinen 20 bis 800 nm,  
bevorzugt 50 bis 600 nm. Da die Schicht (A) im wesentlichen den  
10 Farbton der erfindungsgemäßen Pigmente bestimmt, hat sie für ein  
besonders ausgeprägtes Farbenspiel zeigende und daher auch bevor-  
zugte Glanzpigmente, die nur ein Schichtpaket (A) und (B) aufwei-  
sen, eine Mindestschichtdicke von etwa 100 nm.

15 Mit wachsender Schichtdicke von (A) durchläuft man bei den mit  
der Schicht (A) und der schwarzen Schicht (B) belegten Pigmenten  
bei einem Betrachtungswinkel von 25° mehrmals nacheinander die In-  
terferenzfarben blau, grün, gold, rot. Die Winkelabhängigkeit des  
Farbtons nimmt von der ersten Interferenzfarbenserie nach höheren  
20 Serien (also dicker werdenden Schichten (A)) zu. So kippt bei-  
spielsweise ein rötlicher Goldton der ersten Serie winkelabhängig  
ab in ein grünliches Gold, während ein solcher Farbton aus der  
zweiten oder dritten Interferenzserie in die Komplementärfarbe,  
ein grünstichiges Blau, umschlägt.

25 Zum Aufbau der Schicht (B) sind vor allem die nichtselektiv ab-  
sorbierenden Sulfide von Cobalt und Nickel, besonders von Eisen,  
Chrom und Wolfram und ganz besonders von Molybdän geeignet.

30 Die Metallsulfide können einzeln, aber auch in Form von  
Gemischen, z. B.  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ , vorliegen. Weiterhin können neben den  
Sulfiden auch Oxide des jeweiligen Metalls, z. B.  $\text{MoS}_2$  und niedere  
Molybdänoxide, und insbesondere auch die Metalle selbst, z. B.  
 $\text{MoS}_2$  und Molybdän, anwesend sein.

35 Bedingt durch die erfindungsgemäße Art der Herstellung der Glanz-  
pigmente, bei der die mit dem entsprechenden Metalloxid oder dem  
Metall selbst belegten Pigmente zur Bildung des Metallsulfids in  
einer schwefelhaltigen Atmosphäre erhitzt werden, ist bei unvoll-  
40 ständiger Umsetzung in der Regel eine Anreicherung des Sulfids an  
der Oberfläche bzw. im äußeren Bereich der Schicht (B) zu be-  
obachten, wobei der innen (näher zum Substrat) liegende Bereich  
der Schicht (B) nahezu kein Sulfid aufweisen und im wesentlichen  
nur aus dem jeweiligen Metalloxid bzw. dem jeweiligen Metall be-  
45 stehen kann.

Die nichtselektiv absorbierende Schicht (B) soll selbstverständlich nicht deckend, sondern für Licht zumindest teilweise durchlässig (semitransparent) sein. Je nach den optischen Eigenschaften der Metallsulfide beträgt die Dicke der Schicht (B) daher üblicherweise 1 bis 100 nm. Bei absorbierenden, hochbrechenden Materialien wie Molybdänsulfid sind in der Regel Schichtdicken von 5 bis 20 nm bevorzugt.

Sind mehrere (z.B. 2, 3 oder 4) Schichtpakete (A) + (B) enthalten, dann ist die Schicht (A) insbesondere 20 bis 400 nm dick und die Schicht (B) bevorzugt 2 bis 5 nm dick. Bevorzugt sind jedoch die Glanzpigmente mit nur einem Schichtpaket (A) + (B).

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können noch eine äußere Schicht (C) aufweisen, die aus farblosen oder selektiv absorbierenden Metalloxiden aufgebaut ist und zur Stabilisierung der Schicht (B) gegen Umwelteinflüsse beiträgt, wenn diese metallische oder niederoxidische Bestandteile enthält.

Für die Schicht (C) geeignete Metalloxide sind z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Zinnoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Eisen(III)oxid, Chrom(III)oxid und bevorzugt Siliciumoxid und -oxidhydrat.

Die Dicke der Schicht (C) beträgt im allgemeinen etwa 1 bis 400 nm, vorzugsweise 5 bis 250 nm.

Selbstverständlich kann auch die Schicht (C) zur Interferenz des Pigmentes beitragen und dabei die Interferenzenreihe an der durch das mit (A) und (B) beschichtete Substrat bestimmten Stelle fortsetzen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Zirkon- oder Titanoxid als Schicht (C) aufgebracht werden. Besteht dagegen die Schicht (C) im wesentlichen aus Siliciumoxid, so wird sich diese Schicht im Anwendungsmedium (z.B. Lacken, Druckfarben oder Tinten), das einen ähnlichen Brechungsindex aufweist, koloristisch kaum bemerkbar machen.

Farbige Metalloxide wie Eisen- und Chromoxid werden die Interferenzfarbe des Mehrschichtsystems durch Beimischen ihrer Absorptionsfarbe modifizieren und mit zunehmender Schichtdicke schließlich überdecken.

Insgesamt zeichnen sich bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten alle Schichten durch ihren gleichmäßigen, homogenen und filmartigen Aufbau und ihre Fähigkeit zur Interferenz auch der dickeren Schichten aus, so daß kräftige Interferenzfarben zeigende Mehr-

schichtsysteme entstehen, bei denen die Substratteilchen an allen Seiten beschichtet sind.

Zudem zeigen die mit im wesentlichen aus Metallsulfid bestehenden 5 Schichten (B) belegten Glanzpigmente hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien, z. B. Säuren und Basen, und Schwitzwasserbeständigkeit in Lacken.

Aus koloristischen Gründen sind auch Mischungen der erfindungs-10 gemäßen metallischen Pigmente (I) mit ebenfalls mehrfach beschichteten silikatischen Plättchen (II) von besonderem Interesse.

Als silikatische Substrate kommen dabei insbesondere helle bzw. 15 weiße Glimmer in Betracht, wobei Schuppen von vorzugsweise naß vermahlenem Muskovit besonders bevorzugt sind. Selbstverständlich sind auch andere natürliche Glimmer wie Phlogopit und Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen geeignet.

20 Die zum Einsatz kommenden silikatischen Substratteilchen weisen eine Metalloxidschicht (A') auf, die vorzugsweise aus hochbrechenden Metalloxiden wie Titan-, Zirkon-, Zink-, Zinn-, Chrom-, Eisenoxid und/oder Bismutoxychlorid aufgebaut ist. Aluminium- und Siliciumoxid können ebenfalls enthalten sein.

25 Besonders bevorzugt sind Glimmerpigmente, die eine im wesentlichen aus Titandioxid bestehende und die weiteren genannten Oxide höchstens in untergeordneter Menge enthaltende Schicht (A') aufweisen.

30 Metalloxidbeschichtete silikatische Pigmente sind allgemein bekannt und auch unter den Bezeichnungen Iridin® (Merck, Darmstadt), Flonac® (Kemira Oy, Pori) oder Mearlin® (Mearl Corporation, New York) im Handel.

35 Durch geeignete Wahl der silikatischen Pigmente (II) kann das Farbenspiel der Metallpigmente (I) variiert oder ergänzt werden.

Zeigt beispielsweise ein mit (A) und (B) beschichtetes metallisches Substrat bei einem Betrachtungswinkel von 25° einen goldenen 40 Farbton, so kann dieser durch Beimischen eines eine rotgoldene Interferenzfarbe aufweisenden titandioxidbeschichteten Glimmerpigments zu dem nur mit (A) beschichteten Metallpigment und anschließende gemeinsame Beschichtung mit (B) in Richtung auf 45 einen rötlicheren Farbton verschoben werden.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Glanzpigmentmischungen wird von der gewünschten Koloristik bestimmt.

Prinzipiell kann das Gewichtsverhältnis metallisches Pigment (I): 5 silikatisches Pigment (II) von 1:99 bis 99:1 variiert werden. Um ein ausreichendes Deckvermögen zu erreichen, enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% metallisches Glanzpigment (I).

10 Der bevorzugte Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentmischungen ist die gemeinsame Beschichtung der bereits gemäß Schritt (a) mit der Schicht (A) und mit einer Schicht (A') belegten Substratteilchen mit der schwarzen Schicht (B) und gewünschtenfalls der Deckschicht (C).

15 Selbstverständlich können jedoch auch alle Schichten getrennt aufgebracht werden und die beschichteten Pigmente dann anschließend gemischt werden. Bei dieser Vorgehensweise können die Schichten (B) und (B') sowie (C) und (C') zusätzlich variiert 20 werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Glanzpigmente werden die einzelnen Schichten durch Gasphasenzersetzung geeigneter flüchtiger Metallverbindungen (chemical vapor deposition, CVD) oder naßchemisch durch hydrolytische Zersetzung insbesondere organischer Metallverbindungen aufgebracht.

Selbstverständlich können beide Vorgehensweisen beliebig zur Herstellung der einzelnen Schichten kombiniert werden.

30 Zur Erzeugung der Silicium- und/oder Aluminiumoxidschichten (A) sind die naßchemische und die CVD-Verfahrensvariante gleichermaßen geeignet, jedoch wird meist die CVD-Variante vorzuziehen sein, da die metallsulfidhaltigen Schichten (B) erfindungsgemäß 35 aus der Gasphase abgeschieden werden. Eine Zwischenisolierung und Trocknung des mit (A) belegten Pigments kann dann entfallen.

Bei der in der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 05 492 beschriebenen naßchemischen Variante werden organische Silicium- und/oder 40 Aluminiumverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an die Metalle gebunden sind, in Gegenwart der Substratteilchen und eines organischen Lösungsmittels, in welchem die Metallverbindungen löslich sind, hydrolysiert.

45 Hierfür sind eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln geeignet, bevorzugt ist Isopropanol.

Bevorzugte Beispiele für die metallischen Ausgangsverbindungen sind die Acetylacetone und insbesondere Alkoholate, vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolate, z.B. Aluminiumtriisopropanolat und Tetraethoxysilan.

5

Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base oder einer Säure als Katalysator durchgeführt. Hierfür eignen sich z.B. neben Alkalilaugen wie Natronlauge insbesondere wäßrige Ammoniaklösungen. Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise Phosphorsäure und organische Säuren wie Essigsäure und Oxalsäure.

Wasser muß mindestens in der stöchiometrisch für die Hydrolyse erforderlichen Menge vorliegen, bevorzugt ist jedoch die 2 bis 15 100fache, insbesondere die 5 bis 20fache Menge.

Bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, gibt man in der Regel 3 bis 40 Vol.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Vol.-%, einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zu.

20

Für die Temperaturführung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Reaktionsgemisch innerhalb von 10 bis 48 h schrittweise auf Rückflußtemperatur zu erhitzen. Bei Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel röhrt man das Gemisch zum Beispiel bevorzugt 25 zunächst 4 bis 20 h bei 40°C, dann 4 bis 20 h bei 60°C und zum Schluß 2 bis 8 h bei 80°C.

Verfahrenstechnisch geht man bei Schritt a) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens zweckmäßigerweise wie folgt vor:

30

Man legt Substratteilchen, organisches Lösungsmittel, Wasser und Katalysator (Säure oder bevorzugt Base, insbesondere z.B. eine wäßrige Ammoniaklösung) vor und gibt die zu hydrolysierende Metallverbindung, pur oder gelöst, z.B. als 30 bis 70, bevorzugt 35 40 bis 60 vol.-%ige Lösung im organischen Lösungsmittel, zu. Erfolgt die Zugabe der Metallverbindung in einem Schritt, dann wird die Suspension anschließend wie oben beschrieben unter Rühren erhitzt. Man kann die Metallverbindung aber auch bei erhöhter Temperatur kontinuierlich zudosieren, wobei Wasser und Ammoniak 40 vorgelegt oder ebenfalls kontinuierlich zudosiert werden können. Nach beendeter Beschichtung wird die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 10

Um eine Agglomeratbildung während des Beschichtungsvorgangs zu verhindern, kann die Suspension einer starken mechanischen Beanspruchung wie Pumpen, kräftigem Rühren oder Einwirken von Ultraschall unterzogen werden.

5

Gewünschtenfalls kann man den Beschichtungsschritt ein- oder mehrfach wiederholen.

Bei der in der nicht vorveröffentlichten DE-A-44 37 752 beschriebenen CVD-Variante werden Silane, die mindestens einen Alkanoyloxyrest enthalten, in der Gasphase mit Wasserdampf und gegebenenfalls Sauerstoff in Gegenwart bewegter Substratteilchen zersetzt.

Hierfür geeignete Silane entsprechen insbesondere der Formel

15



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20 R Alkyl, bevorzugt  $C_1-C_{10}$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $C_1-C_6$ -Alkyl, das durch Chlor substituiert sein kann, ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Iminogruppen oder Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann; Phenyl, das durch 25  $C_1-C_2$ -Alkyl substituiert sein kann, oder Wasserstoff;

x Alkoxy, bevorzugt  $C_1-C_6$ -Alkoxy, besonders bevorzugt  $C_4$ -Alkoxy, vor allem tert.-Butoxy;

30 Y Alkanoyloxy, bevorzugt  $C_2-C_3$ -Alkanoyloxy, besonders bevorzugt Acetoxy;

a 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 2, besonders bevorzugt 0;

b 0 bis 3, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 2;

35 c 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 2,

wobei die Summe  $a+b+c=4$  ist und die Reste R für  $a>1$ , die Reste X für  $b>1$  und die Reste Y für  $c>1$  jeweils gleich oder verschieden sein können.

40

Besonders geeignet sind die Silane, die bei Temperaturen  $\leq 600^\circ C$ , aus technischen Gründen insbesondere auch  $\leq 300^\circ C$ , einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen, um eine einfache Verdampfung zu gewährleisten, und auch leicht mit Wasserdampf und/oder Luft 45 zersetzt und als Oxid abgeschieden werden können. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Silane eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft folgende bevorzugte Silane genannt:

5 Tetraacetoxysilan, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec.-Butoxy- und tert.-Butoxytriacetoxy-  
silan, Dimethoxy-, Diethoxy-, Dipropoxy-, Diisopropoxy-, Dibutoxy-, Diisobutoxy-, Di-sec.-butoxy- und Di-tert.-butoxy-  
diacetoxysilan und Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Triisopropoxy-, Tributoxy-, Triisobutoxy-, Tri-sec.-butoxy-  
10 und Tri-tert.-butoxyacetoxysilan sowie auch Silane, die verschiedene Alkoxyreste enthalten, z.B. Methoxyethoxydiacetoxysilan.

Ganz besonders bevorzugt ist Di-tert.-butoxydiacetoxysilan.

15 Zur Durchführung der CVD-Variante empfiehlt sich wie allgemein für CVD-Verfahren die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors, wie er beispielsweise in der EP-A 45 851 beschrieben ist. Die Substratteilchen werden im Reaktor unter Fluidisierung (Verwirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie Stickstoff auf die gewirbelung) mit einem inerten Wirbelgas wie Stickstoff auf die gewünschte Reaktionstemperatur (in der Regel 100 bis 600°C, bevorzugt 150 bis 300°C) erhitzt, Silan und Wasserdampf (sowie gegebenenfalls Sauerstoff) werden dann mit Hilfe inerter Trägergasströme (vorteilhaft Teilströmen des Wirbelgases) aus vorgeschalteten Verdampfgefäßen über getrennte Düsen eingeleitet.

25 Um homogene, die Substratteilchen vollständig umhüllende, filmartige Siliciumoxidschichten zu erhalten, wird die Silankonzentration zweckmäßigerweise bei  $\leq 5$  Vol.-%, vorzugsweise  $\leq 2$  Vol.-%, bezogen auf die Gesamtgasmenge im Reaktor, gehalten.

30 Die zur Zersetzung erforderliche Menge Wasserdampf hängt von der Konzentration des Silans ab und sollte mindestens der stöchiometrisch zur Hydrolyse erforderlichen Menge entsprechen, bevorzugt ist jedoch die 10 bis 100fache Menge.

35 Enthält das Silan Alkyl- oder Phenylsubstituenten R, so empfiehlt sich die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Zersetzung, wenn Kohlenstoffreste, die sich in der Regel bei der alleinigen Verwendung von Wasserdampf bilden, in der abgeschiedenen Siliciumoxid-  
40 schicht vermieden werden sollen.

Die metallsulfidhaltigen Schichten (B) werden beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren vorteilhaft nach den beiden in der EP-A-579 091 beschriebenen Verfahrensvarianten auf die mit (A) 45 beschichteten Substratteilchen aufgebracht, wobei entweder durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauerstoff und/oder Wasserdampf zu-

## 12

nächst eine Metall- bzw. Metalloxidschicht abgeschieden wird, die dann durch Umsetzung mit einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder mit Schwefeldampf in die gewünschte metallsulfidhaltige Schicht (B) überführt wird, oder die Schicht (B) direkt 5 durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in schwefelhaltiger Atmosphäre abgeschieden wird.

Neben den in der EP-A 579 091 genannten schwefelhaltigen organischen Verbindungen sind als bevorzugte Schwefellieferanten ins- 10 besondere Schwefelwasserstoff und vor allem Schwefel selbst zu nennen.

Beim Einsatz von elementarem Schwefel geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man feingemahlenes Schwefelpulver zusammen mit dem Substratmaterial mischt und in den Reaktor 15 gibt, etwa 1 bis 4 h inertisiert und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff auf die Reaktionstemperatur (im allgemeinen 200 bis 500°C, bevorzugt 300 bis 500°C, besonders bevorzugt 400 bis 450°C) erhitzt.

20 Die Umsetzung ist in der Regel in 1 bis 5 h, vorzugsweise 2 bis 3 h, beendet.

Eventuell vorhandene Schwefelreste lassen sich durch Sublimation 25 im Inertgasstrom leicht entfernen. In der Regel wird dies jedoch nicht notwendig sein, da der Schwefel quantitativ (bis zu der für die Bildung des Metallsulfids stöchiometrisch erforderlichen Menge) umgesetzt wird und daher leicht in der dem gewünschten 30 Sulfidgehalt der Schicht (B) entsprechenden Menge zugegeben werden kann. Bevorzugt wird so viel Schwefel eingesetzt, daß die metallische oder oxidische Ausgangsschicht zumindest von einer zusammenhängenden, dichten Sulfidschicht bedeckt ist.

Als Reaktor läßt sich für diese Umsetzung neben dem auch für die 35 anderen CVD-Verfahrensschritte besonders geeigneten Wirbelschichtreaktor, wie er z. B. in der EP-A-45 851 beschrieben ist, vorteilhaft ein Einhalsrundkolben aus Quarzglas verwenden, der über einen Motor gedreht wird, mit Gaszu- und -ableitungen in der Drehachse versehen ist und von einem zweischaligen Klappofen be- 40 heizt wird ("Drehkugelofen").

Im Prinzip kann jeder beheizbare Mischer, der das Substratmaterial mittels entsprechender Einbauten schonend bewegt und eine Gaszu- und -ableitung gestattet, als Reaktor eingesetzt werden.

Für eine kontinuierliche Verfahrensführung im technischen Maßstab eignet sich z. B. auch ein Drehrohrofen, dem ein Gemisch von Substratteilchen und Schwefel (bzw. Substratteilchen und eine Schwefelwasserstoff/Inertgas-Mischung) fortlaufend zugeführt wird.

Die Metalloxidschicht (C) wird beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren durch hinlänglich bekannte oxidative Gasphasenzersetzung der Metallcarbonyle (z. B. Eisenpentacarbonyl, Chromhexacarbonyl) bzw. hydrolytische Gasphasenzersetzung der Metallalkoholate oder Metallhalogenide (z. B. Titan- und Zirkon-tetra-n-und-isopropanolat, Titan- und Zirkontetrachlorid) (EP-A-33 457, EP-A-338 428) oder durch die oben beschriebene Gasphasenhydrolyse von Siliciumorganylen bzw. naßchemische hydrolytische Zersetzung von Silicium- oder Aluminiumalkoholaten aufgebracht.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können die mehrfach beschichteten Glanzpigmente in einfacher Weise in großen Mengen reproduzierbar hergestellt werden. Es werden vollständig umhüllte Pigmentteilchen mit hoher Qualität der einzelnen Beschichtungen (homogen, filmartig) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente und Glanzpigmentmischungen eignen sich vorteilhaft für viele Zwecke, wie zur Einfärbung von Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten, Zubereitungen der dekorativen Kosmetik und insbesondere von Lacken, insbesondere auch Automobilslacken, Tinten und Druckfarben, vor allem Sicherheitsdruckfarben. Bei der Applikation im Druck sind alle industrieüblichen Druckverfahren, z.B. Siebdruck, Tiefdruck, 30 Bronzierdruck, Flexodruck und Offsetdruck, geeignet.

Für diese Anwendungszwecke lassen sich die erfindungsgemäßen Pigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit transparenten und dekkenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie auch herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metallocidbeschichteten Glimmer- und Metallpigmenten, plättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdänsulfid und plättchenförmigen, organischen Pigmenten verwenden.

## Beispiele

## Herstellung und Anwendung von erfindungsgemäßen Glanzpigmenten

5 Bei der Einarbeitung der Pigmente in Lack wurden jeweils 0,4 g Pigment in 3,6 g eines Polyester-Mischlackes mit 21 Gew.-% Feststoffanteil eingerührt und 2 min im Red Devil dispergiert. Mit einer Rakel (160  $\mu\text{m}$  Naßfilmdicke) wurden auf schwarzweißem Karton Abzüge der pigmentierten Lacke angefertigt.

10 Bei der Anwendung der Pigmente im Siebdruck wurden 10 g Pigment in 90 g einer handelsüblichen Bindemittellösung (22,5 g PVC-Mischpolymerisat Laroflex® MP45, 4,5 g Methoxypropylacetat, 13,5 g n-Hexyldiglykol, 49,5 g Butylglykol) eingerührt. Die so hergestellte Siebdruckfarbe wurde mit einer handelsüblichen Siebdruckmaschine (Siebmaschenweite 112 bis 150  $\mu\text{m}$ ) auf gestrichenes, titandioxidbeschichtetes Papier in einer Schichtdicke von 45  $\mu\text{m}$  aufgebracht und an der Luft getrocknet.

## 20 Beispiel 1

a) In einem mit Rückflußkühler und Rührapparatur versehenen Rundkolben wurden 100 g feinteiliges Aluminiumpulver (mittlerer Teilchendurchmesser 20  $\mu\text{m}$ , BET-Oberfläche 4,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) in 25 1,5 l Isopropanol aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 400 ml Wasser und 40 ml einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung wurde die Suspension unter kräftigem Rühren auf 65°C erhitzt. Gleichzeitig wurde mit der Zudosierung eines Gemisches von 600 ml Isopropanol und 600 g Tetraethoxysilan begonnen (Dosiergeschwindigkeit 100 ml/h, 12 h). Nach einer Nachrührzeit von 10 h und Abkühlen der Suspension wurde das Produkt abfiltriert, gründlich mit Isopropanol gewaschen und bei 80°C getrocknet.

35 Das beschichtete Aluminiumpulver hatte einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 59,3 Gew.-% und zeigte einen schwachen Grünstich.

b) Anschließend wurden 200 g des beschichteten Aluminiumpulvers im Wirbelschichtreaktor (beschrieben in der EP-A-571 836) unter Fluidisierung mit insgesamt 800 l/h Stickstoff auf 40 300°C erhitzt. Aus einer auf 60°C temperierten Verdampfervorlage wurden mit einem zusätzlichen Stickstoffstrom von 400 l/h 17 g Molybdänhexacarbonyl in 6 h in den Reaktor überführt und dort mit dem parallel über eine weitere Reaktoröffnung eingeleiteten Schwefelwasserstoff (5 l/h) zu sich 45 filmartig abscheidendem Molybdänsulfid umgesetzt.

## 15

Das erhaltene Pigment hatte einen Molybdängehalt von 2,9 Gew.-% und einen Schwefelgehalt von 1,73 Gew.-% und zeigte bei Applikation im Lack und im Siebdruck bei nahezu unverändert starkem metallischen Glanz eine kräftige, goldene Interferenzfarbe, die bei 5 steileren Betrachtungswinkeln nach Grün abkippte. Eine mit einem kommerziellen Farbkopierer (Canon CLC 500) hergestellte Farbkopie des Siebdrucks zeigte kein Farbenspiel mehr, sondern lediglich eine Mischfarbe.

## 10 Beispiel 2

- a) Analog Beispiel 1a) wurden 100 g des Aluminiumpulvers unter Verwendung eines Gemisches von 580 ml Isopropanol und 580 g Tetraethoxysilan mit 57,3 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  (bezogen auf das Gewicht des beschichteten Pigmentes) beschichtet.
- b) Anschließend wurden 156 g des  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Aluminiumpulvers im Wirbelschichtreaktor unter Fluidisierung mit insgesamt 600 l/h Stickstoff auf 220°C erhitzt und analog Beispiel 1b) in etwa 8 h unter Verwendung von 24,4 g  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Molybdän belegt. Nach beendeter Molybdänabscheidung wurde den Wirbelgasen zur Passivierung der Molybdänoberfläche etwas Luft zugesetzt.
- Das Pigment hatte einen Molybdängehalt von 4,9 Gew.-% und zeigte eine kräftige, grüne Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Blau abkippte.
- 75 g des Mo-beschichteten Pigments wurden dann in dem oben beschriebenen Drehkugelofen nach Inertisierung mit Stickstoff auf 400°C erhitzt und 2 h unter ständiger Bewegung mit einem Schwefelwasserstoffstrom von 10 l/h in Kontakt gebracht. Danach wurde erneut mit Stickstoff gespült und auf Raumtemperatur abgekühlt.
- Das erhaltene Pigment hatte einen Schwefelgehalt von 0,44 Gew.-% und zeigte bei Applikation eine grünlich goldene Interferenzfarbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln nach Blau abkippte.

## 40 Beispiel 3

- a) Eine Aufschlämmung von 100 g des Aluminiumpulvers aus Beispiel 1 in 1,5 l Isopropanol wurde unter kräftigem Rühren auf 65°C erhitzt und gleichzeitig mit parallel zudosierten Lösungen von 1) 400 ml Wasser, 40 ml einer 25 gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung und 370 ml Isopropanol und 2) 600 g Tetraethoxysilan und 200 g Isopropanol versetzt (Dosier-

## 16

geschwindigkeit für beide Lösungen 50 ml/h, 16 h). Nach einer Nachrührzeit von 8 h wurde analog Beispiel 1 a) aufgearbeitet.

5 Das beschichtete Aluminiumpulver hatte einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 55,4 Gew.-% und zeigte einen schwachen Blaustich.

10 b) Analog Beispiel 2 b) wurden 245 g des SiO<sub>2</sub>-beschichteten Aluminiumpulvers anschließend unter Fluidisierung mit 1200 1/h Stickstoff und Verwendung von 35,3 g Mo(CO)<sub>6</sub> mit Molybdän belegt.

15 Das Pigment hatte einen Molybdängehalt von 5 Gew.-% und zeigte einen rotstichigen Blauton.

20 15 100 g des Mo-beschichteten Pigments wurden dann mit 1 g fein-  
gemahlenem Schwefelpulver gemischt, im Drehkugelofen zunächst  
durch einstündiges Überleiten von 25 1/h Stickstoff  
inertisiert und anschließend unter einem Stickstoffstrom von  
5 1/h in 30 min auf 400°C erhitzt. Nach 2 h wurde unter  
Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

25 Das erhaltene Pigment hatte einen Schwefelgehalt von 0,55 Gew.-% und zeigte bei Applikation eine kräftige, rein blaue Interferenz-  
farbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln in ein kräftiges  
Violett abkippte.

#### Beispiel 4

30 30 Analog Beispiel 3a) und b) wurden 100 g Aluminiumpulver zunächst mit SiO<sub>2</sub> und Molybdän beschichtet und dann mit Schwefel umgesetzt, wobei jedoch 2 g feingemahlenes Schwefelpulver eingesetzt wurden.

35 Das erhaltene Pigment hatte einen Schwefelgehalt von 1,3 Gew.-% und zeigte bei Applikation eine grünstichig blaue Interferenz-  
farbe, die bei steileren Betrachtungswinkeln in ein rotstichiges  
Blau abkippte.

## Patentansprüche

1. Glanzpigmente auf der Basis von mehrfach  
5 beschichteten plättchenförmigen metallischen Substraten, die  
mindestens ein Schichtpaket aus
  - A) einer im wesentlichen aus Siliciumoxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat bestehenden Schicht und  
10
  - B) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, metallsulfidhaltigen Schicht  
15
  - C) eine äußere, im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierendem Metalloxid bestehende Schicht  
20
2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, bei denen die Schicht (B) im wesentlichen aus Metallsulfid oder Metallsulfid und dem jeweiligen Metall oder Metallsulfid und einem Oxid des jeweiligen Metalls besteht.  
25
3. Glanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Schicht (B) Molybdän-, Wolfram-, Chrom-, Eisen-, Cobalt- und/oder  
30 Nickelsulfid enthält.
4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Schicht (C) als Metalloxid Siliciumoxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Titandioxid, Zirkondioxid, Eisen(III)oxid und/oder Chrom(III)oxid enthält.  
35
5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4, die nur ein Schichtpaket (A) + (B) enthalten.  
40
6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen das metallische Substrat im wesentlichen aus Aluminiumplättchen besteht, die nach gängigen Verdüsungs- und Mahltechniken hergestellt worden sind.  
45

## 18

7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen das metallische Substrat im wesentlichen aus Aluminiumplättchen, die mit einer ferromagnetischen Schicht belegt und/oder passiviert sein können, besteht.

5

8. Glanzpigmentmischungen aus

I) den Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und

10 II) mehrfach beschichteten silikatischen Plättchen, die

A') eine im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierendem Metalloxid bestehende Schicht,

15

B') eine nichtselektiv absorbierende, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässige, metallsulfidhaltige Schicht und gewünschtenfalls

20

C') eine äußere, im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierendem Metalloxid bestehende Schicht

aufweisen,

als wesentlichen Komponenten.

25

9. Verfahren zur Herstellung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

die Schichten (A) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Siliciumorganyle mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff oder durch hydrolytische Zersetzung organischer Silicium- oder Aluminiumverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an das Metall gebunden sind, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in welchem die Metallverbindungen löslich sind, und anschließende Trocknung,

35

die Schichten (B) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauerstoff und/oder Wasserdampf und anschließende Umsetzung der gebildeten Metall- oder Metalloxidschicht mit einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder Schwefeldampf oder direkt durch Gasphasenzersetzung der Metallverbindungen in Gegenwart einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung oder Schwefeldampf,

45

19

die Schicht (C) durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf auf die metallischen Substratplättchen aufbringt.

5

10. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

10

15

20

25

30

35

40

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 96/01676

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6	C09C1/00	C09D7/12	C09D11/00	C08K3/00	C03C4/02
	C04B33/14	A61K7/00			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6	C09C
-------	------

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 579 091 (BASF) 19 January 1994 see column 3, line 16-21; claims 1,3-8,10 ---	1-7,9,10
P,A	EP,A,0 668 329 (BASF) 23 August 1995 see claims 8,9 ---	9
A	EP,A,0 571 836 (BASF) 1 December 1993 see claims 4,5 -----	9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

29 August 1996

Date of mailing of the international search report

10.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

**PCT/EP 96/01676**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-579091	19-01-94	DE-A- 4223383 DE-D- 59301496 ES-T- 2083227 JP-A- 6145553 US-A- 5401306	20-01-94 07-03-96 01-04-96 24-05-94 28-03-95
EP-A-668329	23-08-95	DE-A- 4405492 FI-A- 950790 JP-A- 7258579	24-08-95 22-08-95 09-10-95
EP-A-571836	01-12-93	DE-A- 4217511 DE-D- 59301145 JP-A- 6032994 US-A- 5364467	02-12-93 25-01-96 08-02-94 15-11-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/EP 96/01676

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09C1/00 C09D7/12 C09D11/00 C08K3/00 C03C4/02  
C04B33/14 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 579 091 (BASF) 19.Januar 1994 siehe Spalte 3, Zeile 16-21; Ansprüche 1,3-8,10 ---	1-7,9,10
P,A	EP,A,0 668 329 (BASF) 23.August 1995 siehe Ansprüche 8,9 ---	9
A	EP,A,0 571 836 (BASF) 1.Dezember 1993 siehe Ansprüche 4,5 -----	9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*' T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*' &" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29.August 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seinen Patentfamilie gehören

Internationale Anmeldungen

PCT/EP 96/01676

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-579091	19-01-94	DE-A-	4223383	20-01-94
		DE-D-	59301496	07-03-96
		ES-T-	2083227	01-04-96
		JP-A-	6145553	24-05-94
		US-A-	5401306	28-03-95
EP-A-668329	23-08-95	DE-A-	4405492	24-08-95
		FI-A-	950790	22-08-95
		JP-A-	7258579	09-10-95
EP-A-571836	01-12-93	DE-A-	4217511	02-12-93
		DE-D-	59301145	25-01-96
		JP-A-	6032994	08-02-94
		US-A-	5364467	15-11-94

This Page Blank (uspto)

2a

<p><b>96-506129/50</b></p> <p>BASF AG</p> <p>A60 D21 E37 F09 G01 L02 (C02 L01)</p> <p>95.05.02 95DE-1015988 (96.11.07) C09C 1/00, A61K 7/00, C03C 4/02, C09D 7/12, 11/00, C04B 33/14, C08K 3/00</p> <p><b>Goniochromatic bright pigment</b> - comprising metal platelet substrate with layer of silica (hydrate) or alumina (hydrate) and non-selectively absorbing layer contg. metal sulphide synthetics, opt. with outer layer of colourless or selectively absorbing metal oxide (Ger)</p> <p>C96-158809 (CA JP KR US) R(AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE)</p> <p>Addnl. Data: SCHMID R, MRONGA N, GONZALEZ GOMEZ J A 96.04.22 96WO-EP01676</p>	<p><b>BADI 95.05.02</b></p> <p>*WO 9634917-A1</p> <p><b>Goniochromatic bright pigment</b> - comprising metal platelet substrate with layer of silica (hydrate) or alumina (hydrate) and non-selectively absorbing layer contg. metal sulphide synthetics, opt. with outer layer of colourless or selectively absorbing metal oxide (Ger)</p> <p>C96-158809 (CA JP KR US) R(AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE)</p> <p>Addnl. Data: SCHMID R, MRONGA N, GONZALEZ GOMEZ J A 96.04.22 96WO-EP01676</p>	<p><b>ADVANTAGE</b></p> <p>Falsification can be detected by the naked eye.</p> <p><b>PREFERRED PIGMENT</b></p> <p>The substrate is Al platelets, prep'd. by spraying or grinding, and opt. carrying a ferromagnetic layer and/or passivated. The 2nd layer is of metal sulphide, and opt. the metal or metal oxide, esp. the sulphides of Mo, W, Cr, Fe, Co and/or Ni. The outer layer is of SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> hydrate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrate, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The pigment carries only the 1st 2 layers. The pigment may be a mixt. of the bright pigments and coated silicate platelets with a colourless or selectively absorbing layer of metal oxide, a non-selectively absorbing</p>
		<p><b>USE</b></p> <p>Used for colouring lacquers, printing inks, inks, synthetics, glass,</p>

This Page Blank (uspto)

layer contg. metal sulphide, (partly) transparent for visible light, and opt. an outer layer of colourless or selectively absorbing metal oxide.

PREPARATION

The 1st layer is applied by gas phase decomposition of volatile organosilicon cpds. with steam and/or O<sub>2</sub> or by hydrolytic decomposition of organic Si or Al cpds., where the organic gp. is linked to the metal through C, in presence of an organic solvent in which the metal cpds. are soluble, followed by drying. The 2nd layer is applied by gas phase decomposition of volatile metal cpds. in the presence of an inert gas or of O<sub>2</sub> and/or steam, followed by conversion of the metal or metal oxide layer formed with a volatile S cpd. or S vapour, or directly by gas phase decomposition of the metal cpds. in the presence of a volatile S cpd. or S vapour. The outer layer is applied by gas phase decomposition of volatile metal cpds. in presence of O<sub>2</sub> and/or steam.

EXAMPLE

After addn. of 400 ml of water and 40 ml of 25% NH<sub>4</sub>OH to a slurry of 100 g of Al powder (20  $\mu$ m, BET surface 4.5 m<sup>2</sup>/g) in 1.5 l of isopropanol, the suspension was heated to 65°C, with vigorous stirring. At the same time, a mixt. of 600 ml of isopropanol and 600 g

of tetraethoxysilane was added at 100 ml/h over 12 h, followed by stirring for 10 h, cooling, filtration, washing with isopropanol and drying at 80°C. 200 g of the coated Al powder was fluidised with 800 l/h of N<sub>2</sub> and heated to 300°C. Over 6 h, 17 g of Mo hexacarbonyl was charged, in an additional 400 l/h stream of N<sub>2</sub>, and converted with a 5 l/h stream of H<sub>2</sub>S, to a film of Mo sulphide. The pigment contained 2.9 wt.% of Mo and 1.7% of S, and retained a strong golden interference colour in lacquers and in screen printing, deepening to green at steep viewing angles. Colour copies made by screen printing showed no colour play, but only a mixed colour. (NA)

(25pp510DwgNo.0/0)  
SR:EP571836 EP579091 EP668329

WO 9634917-A

This Page Blank (uspto)